

Patent Assignee: JSR CORP (JAPS)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 2002020688 A 20020123 JP 2000205945 A 20000706 200243 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000205945 A 20000706

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes
JP 2002020688 A 23 C09D-183/04

Abstract (Basic): JP 2002020688 A

NOVELTY - A novel manufacturing method (M1) of membrane forming compositions comprises a process where at least one kind of silane compound (A) is hydrolyzed in the presence of a certain nitrogen onium salt type compound (B).

DETAILED DESCRIPTION - A novel manufacturing method (M1) of membrane forming compositions comprises a process where at least one kind of silane compound (A) is hydrolyzed in the presence of a certain nitrogen onium salt type compound (B). (A) is selected from the group of silane compounds of formula (1), (2), and (3).

R=H or fluorine atom or univalent organic group;

kekka.TXT

R1=univalent organic group;

a=1-2;

R2=univalent organic group;

R3-R6=univalent organic group;

b and c=0-2;

R7=0 or phenylene or -(CH₂)_n- group;

n=1-6;

d=0 or 1.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a membrane forming composition (P1) that is manufactured by means of (M1). Also claimed is a novel manufacturing method of the membrane (M2) where (P1) is coated on the surface of a substrate and then is heated; and

(2) a novel siliceous membrane (P2) that is obtained by means of (M2).

USE - (M1) is suitable for manufacture of (P1). (P1) and (M2) are suitable for forming interlayer insulating membranes in semiconductor elements, particularly (P2).

ADVANTAGE - (P1) and (M2) can form (P2) that is excellent in mechanical strength and insulation properties, has a specific permittivity value only slightly dependent on temperature, and hardly causes the change of specific permittivity even after the pressure cooker test.

pp; 23 DwgNo 0/0

Title Terms: MANUFACTURE; METHOD; MEMBRANE; FORMING; COMPOSITION;

INTERLAYER; INSULATE; MEMBRANE; SEMICONDUCTOR; ELEMENT; ONE; KIND; SILANE
; COMPOUND; HYDROLYSIS; PRESENCE; NITROGEN; ONIUM; SALT

Derwent Class: A26; A85; E11; G02; L03; U11

International Patent Class (Main): C09D-183/04

International Patent Class (Additional): C09D-183/02; C09D-183/14

File Segment: CPI; EPI

→ 1/5/2

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014313113 **Image available**

WPI Acc No: 2002-133815/200218

XRAM Acc No: C02-041195

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20688

(P 2 0 0 2 - 2 0 6 8 8 A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002. 1. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C09D183/04		C09D183/04	4J038
183/02		183/02	
183/14		183/14	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全23頁)

(21) 出願番号	特願2000-205945 (P 2000-205945)	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成12年7月6日 (2000. 7. 6)	(72) 発明者	林 英治 東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	西川 通則 東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	山田 欣司 東京都中央区築地2丁目11番24号ジェイエスアール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物の製造方法、膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT (Pressure Cooker Test) 後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1)、(2)、(3) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を、(B) 窒素オニウム塩化合物の存在化で加水分解する事の特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

$$R_n(Si(OR^1))_{4-n} \cdots (1)$$

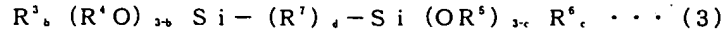
$$Si(OR^2)_4 \cdots (2)$$

$$R^3_b(R^4O)_{3-b}Si-(R^7)_d-Si(OR^5)_{3-c}R^6_c \cdots (3)$$

(式中Rは水素原子、フッ素原子、又は一価の有機基、 $R^1 \sim R^6$ は一価の有機基、 R^7 は酸素原子、フェニレン基又は $-(CH_2)_n-$ 、aは1~2の整数、b、cは0~2の数、dは0又は1、nは1~6の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

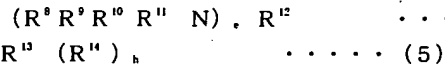
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、



〔式中、 $R^3 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 R^7 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n$ 。で表される基(ここで、 n は $1 \sim 6$ の整数である)、 d は 0 または 1 を示す。〕

(B) 窒素オニウム塩化合物の存在下で加水分解することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。

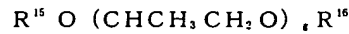
【請求項2】 (B) 窒素オニウム塩化合物が



〔式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、 R^{12} はハロゲン原子、 $1 \sim 4$ 価のアニオン性基を示し、 e は $1 \sim 4$ の整数を示し、 R^{13} は窒素原子を含有する g 価の環状カチオン性基を示し、 R^{14} はハロゲン原子、 f 価のアニオン性基を示し、 f は $1 \sim 4$ の整数、 g は $1 \sim f$ の整数を示し、 $g \cdot h \leq f$ である。〕

【請求項4】 (B) 成分の使用量が、(A) 成分中のアルコキシ基の総量1モルに対して $0.00001 \sim 1$ モルであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 加水分解時の(A)成分の濃度が $0.5 \sim 10$ 重量% (完全加水分解縮合物換算) であることを



(R^{15} および R^{16} は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基または CH_3CO- から選ばれる1価の有機基を示し、 f は $1 \sim 2$ の整数を表す。)

【請求項10】 請求項8記載の膜形成用組成物を基板上に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項11】 請求項10記載の膜の形成方法によって得られるシリカ系膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物の製造法とそれを用いた膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT (Pressure Cooker Test) 後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシ



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)

1) 窒素含有化合物と (B-2) アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成されるものであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項3】 (B) 成分が、下記一般式(4)で表される化合物および(5)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。



特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項6】 さらに (C) 水および (D) 沸点 $100^\circ C$ 以下のアルコールの存在下に (A) 成分を加水分解することを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項7】 (C) 水の使用量が、(A) 成分1モルに対して $0.5 \sim 150$ モルであることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1～6記載の製造方法で得られる膜形成用組成物。

【請求項9】 (E) 下記一般式(6)で表される溶剤を含有することを特徴とする請求項7記載の膜形成用組成物。



リカ (SiO_2) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間絶縁膜が開発されている。特に半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】 低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物 (特開平5-263045、同5-315319) や、ポリアルコキシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布

液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料は、反応の生成物の性質が安定せず、塗膜の比誘電率の温度依存性、PCT後の比誘電率変化、塗膜の機械的強度などの膜特性のパラツキも大きいため、工業的生産には不向きであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた膜形成用組成物および該組成物から得られるシリカ系膜を提供する



3)

[式中、 $R^2 \sim R^6$ は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 b および c は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 R^1 は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n$ 、 $-$ で表される基(ここで、 n は $1 \sim 6$ の整数である)、 d は 0 または 1 を示す。]

(B) 窒素オニウム塩化合物の存在下で加水分解することとを特徴とする膜形成用組成物の製造方法に関する。次に、本発明は、上記製造方法で得られる膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することとを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、(A) 成分の加水分解縮合物とは、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物縮合物である。ここで、(A) 成分における加水分解物とは、上記(A) 成分を構成する化合物(1)～(3)に含まれる $R^1 O$ -基、 $R^2 O$ -基、 $R^4 O$ -基および $R^5 O$ -基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A) 成分における縮合物は、(A) 成分を構成する化合物(1)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0007】化合物(1)；上記一般式(1)において、 R および R^1 の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、 R は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、

ことを目的とする。

【0005】

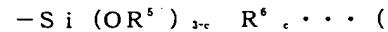
【課題を解決するための手段】本発明は、(A) 下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物1」ともいう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物2」ともいう)および下記一般式(3)(以下、「化合物3」ともいう)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を



(式中、 R は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 R^1 は1価の有機基、 a は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 R^2 は1価の有機基を示す。)



エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 $1 \sim 5$ であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ n -プロポキシシラン、トリ i so-プロポキシシラン、トリ n -ブトキシシラン、トリ sec -ブトキシシラン、トリ $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ n -プロポキシシラン、フルオロトリ i so-プロポキシシラン、フルオロトリ n -ブトキシシラン、フルオロトリ sec -ブトキシシラン、フルオロトリ $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ n -プロポキシシラン、メチルトリ i so-プロポキシシラン、メチルトリ n -ブトキシシラン、メチルトリ sec -ブトキシシラン、メチルトリ $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ n -プロポキシシラン、エチルトリ i so-プロポキシシラン、エチルトリ n -ブトキシシラン、エチルトリ sec -ブトキシシラン、エチルトリ $tert$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ n -プロポキシシラン、ビニルトリ i so-プロポキシシラン、ビニルトリ n -ブトキシシラン、ビニルトリ sec -ブトキシシラン、ビニルトリ $tert$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 n -プロピル

シラン、ジエチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジ-エトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-ブトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0011】化合物（1）として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー-*n*-プロポキシシラン、メチルトリー-*i*s-*o*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、

ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、 R^2 で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(2)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】化合物(3)；上記一般式(3)において、 $R^3 \sim R^6$ で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。一般式(3)のうち、 R^7 が酸素原子の化合物としては、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-エチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフェノキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3

トリエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリエチルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3-トリフェノキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジフェノキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを挙げることができる。

【0014】これらのうち、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサンなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0015】また、一般式(3)において、 d が0の化合物としては、ヘキサメトキシシラン、ヘキサエトキシシラン、ヘキサフェノキシシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエ

チルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを挙げることができる。

【0016】これらのうち、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシランなどを、好ましい例として挙げることができる。

【0017】さらに、一般式(3)において、R' が-(CH₂)_nで表される基の化合物としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-i-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-t-ブトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル)エタ

ン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル)エタン、1- (ジメトキシメチルシリル) -1- (トリメトキシシリル) メタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリル) メタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル) -1- (トリ-n-プロポキシシリル) メタン、1- (ジ-i-プロポキシメチルシリル) -1- (トリ-i-プロポキシシリル) メタン、1- (ジ-n-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-n-ブトキシシリル) メタン、1- (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-sec-ブトキシシリル) メタン、1- (ジ-t-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-t-ブトキシシリル) メタン、1- (ジメトキシメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル) エタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -2- (トリエトキシシリル) エタン、1- (ジ-n-プロポキシメチルシリル) -2- (トリ-n-プロポキシシリル) エタン、1- (ジ-i-プロポキシメチルシリル) -2- (トリ-i-プロポキシシリル) エタン、1- (ジ-n-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-n-ブトキシシリル) エタン、1- (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-sec-ブトキシシリル) エタン、1- (ジ-t-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-t-ブトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-i-プロポキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジ-t-ブトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-プロポキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-i-プロポキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-n-ブトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリ-t-ブトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-プロポキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-i-プロポキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-n-ブトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル) ベンゼ

ン、1, 3-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*sec*-ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリ-*t*-ブトキシシリル)ベンゼンなど挙げることができる。

【0018】これらのうち、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼンなどを好ましい例として挙げることができる。本発明において、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)としては、上記化合物(1)、(2)および(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、



(式中、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一または異なり、それぞれ水素原子、炭素数1~10のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アリール基、アリールアルキル基を示し、 R^{12} はハロゲン原子、1~4価のアニオン性基を示し、 e は1~4の整数を示し、 R^{13} は窒素原子を含有する g 価の環状カチオン性基を示し、 R^{14} はハロゲン原子、 f 価のアニオン性基を示し、 f は1~4の整数、 g は1~ f の整数を示し、 $g \cdot h \leq f$ である。)

上記において炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基などを、アリール基としては、フェニル基、トリル基などを、アリールアルキル基としては、ベンジル基などを、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などを示す。1~4価のアニオン性基とは、1~4個のアニオン性基を有する化合物に由来する基であり、窒素原子を含有する g 価の環状カチオン性基とは、 g 個の窒素原子を

化合物(1)~(3)の総量中、5~75重量%、好ましくは10~70重量%、さらに好ましくは15~70重量%である。また、化合物(1)および/または

(3)は、化合物(1)~(3)の総量中、95~25重量%、好ましくは90~30重量%、さらに好ましくは85~30重量%である。化合物(2)が、化合物

(1)~(3)の総量中、5~75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)~(3)中の R^1 O-基、 R^2 O-基、 R^4 O-基および R^5 O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0019】本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)~(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、(B)成分を用いることが特徴である。本発明において(B)成分を用いることにより、塗膜の比誘電率の温度依存性とPCT後の比誘電率変化が小さいシリカ系膜を得ることができる。本発明で使用するのことができる窒素オニウム塩化合物は、(B-1)窒素含有化合物と(B-2)アニオン性基含有化合物およびハロゲン化合物から選ばれる少なくとも1種とから形成される塩である。本発明において、アニオン性基としては、水酸基、硝酸基、カーボネート基、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、カルボニル基およびフェノキシ基である。(B)成分としては、下記一般式(4)で表される化合物および一般式(5)で表される化合物を挙げることができる。



有する芳香族化合物、 g 個の窒素原子を有する複素環化合物、 g 個の窒素原子を有する脂肪族環化合物に由来する基である。

【0020】一般式(4)で表される化合物としては、例えば、水酸化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、沃化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、リン酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、フェノールアンモニウム、酢酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、アルギン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、フタル酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、

ウム、オクタン酸アンモニウム、ノナン酸アンモニウム、デカン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、メチルマロン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、没食子酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、メリット酸アンモニウム、アラキドン酸アンモニウム、シキミ酸アンモニウム、2-エチルヘキサン酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、リノール酸アンモニウム、リノレイン酸アンモニウム、p-アミノ安息香酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム、モノクロロ酢酸アンモニウム、ジクロロ酢酸アンモニウム、トリクロロ酢酸アンモニウム、トリフルオロ酢酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、スルホン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、イタコン酸アンモニウム、メサコン酸アンモニウム、シトラコン酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム；水酸化メチルアンモニウム、塩化メチルアンモニウム、臭化メチルアンモニウム、沃化メチルアンモニウム、フッ化メチルアンモニウム、硝酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、硫酸水素メチルアンモニウム、リン酸メチルアンモニウム、炭酸メチルアンモニウム、フェノールメチルアンモニウム、酢酸メチルアンモニウム、アジピン酸メチルアンモニウム、アルギン酸メチルアンモニウム、安息香酸メチルアンモニウム、硫酸メチルアンモニウム、クエン酸メチルアンモニウム、ギ酸メチルアンモニウム、炭酸水素メチルアンモニウム、フタル酸メチルアンモニウム、サリチル酸メチルアンモニウム、コハク酸メチルアンモニウム、マレイン酸メチルアンモニウム、プロピオン酸メチルアンモニウム、ブタン酸メチルアンモニウム、ペンタン酸メチルアンモニウム、ヘキサン酸メチルアンモニウム、ヘプタン酸メチルアンモニウム、オクタン酸メチルアンモニウム、ノナン酸メチルアンモニウム、デカン酸メチルアンモニウム、シュウ酸メチルアンモニウム、メチルマロン酸メチルアンモニウム、セバシン酸メチルアンモニウム、没食子酸メチルアンモニウム、酪酸メチルアンモニウム、メリット酸メチルアンモニウム、アラキドン酸メチルアンモニウム、シキミ酸メチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸メチルアンモニウム、オレイン酸メチルアンモニウム、ステアリン酸メチルアンモニウム、リノール酸メチルアンモニウム、リノレイン酸メチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸メチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸メチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸メチルアンモニウム、モノクロロ酢酸メチルアンモニウム、ジクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリクロロ酢酸メチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸メチルアンモニウム、マロン酸メチルアンモニウム、スルホン酸メチルアンモニウム、フマル酸メチルアンモニウム、酒石酸メチルアンモニウム、イタコン酸メチルアンモニウム、メサコン酸メチルアンモニウム、シトラコン

酸メチルアンモニウム、リンゴ酸メチルアンモニウム、グルタル酸メチルアンモニウム；水酸化ジメチルアンモニウム、塩化ジメチルアンモニウム、臭化ジメチルアンモニウム、沃化ジメチルアンモニウム、フッ化ジメチルアンモニウム、硝酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、硫酸水素ジメチルアンモニウム、リン酸ジメチルアンモニウム、炭酸ジメチルアンモニウム、フェノールジメチルアンモニウム、酢酸ジメチルアンモニウム、アジピン酸ジメチルアンモニウム、アルギン酸ジメチルアンモニウム、安息香酸ジメチルアンモニウム、硫酸ジメチルアンモニウム、クエン酸ジメチルアンモニウム、ギ酸ジメチルアンモニウム、炭酸水素ジメチルアンモニウム、フタル酸ジメチルアンモニウム、サリチル酸ジメチルアンモニウム、コハク酸ジメチルアンモニウム、マレイン酸ジメチルアンモニウム、プロピオン酸ジメチルアンモニウム、ブタン酸ジメチルアンモニウム、ペンタン酸ジメチルアンモニウム、ヘキサン酸ジメチルアンモニウム、ヘプタン酸ジメチルアンモニウム、オクタン酸ジメチルアンモニウム、ノナン酸ジメチルアンモニウム、デカン酸ジメチルアンモニウム、シュウ酸ジメチルアンモニウム、メチルマロン酸ジメチルアンモニウム、セバシン酸ジメチルアンモニウム、没食子酸ジメチルアンモニウム、酪酸ジメチルアンモニウム、メリット酸ジメチルアンモニウム、アラキドン酸ジメチルアンモニウム、シキミ酸ジメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジメチルアンモニウム、オレイン酸ジメチルアンモニウム、ステアリン酸ジメチルアンモニウム、リノール酸ジメチルアンモニウム、リノレイン酸ジメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジメチルアンモニウム、マロン酸ジメチルアンモニウム、スルホン酸ジメチルアンモニウム、フマル酸ジメチルアンモニウム、酒石酸ジメチルアンモニウム、イタコン酸ジメチルアンモニウム、メサコン酸ジメチルアンモニウム、シトラコン酸ジメチルアンモニウム、リンゴ酸ジメチルアンモニウム、グルタル酸ジメチルアンモニウム；水酸化トリメチルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、臭化トリメチルアンモニウム、沃化トリメチルアンモニウム、フッ化トリメチルアンモニウム、硝酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、硫酸水素トリメチルアンモニウム、リン酸トリメチルアンモニウム、炭酸トリメチルアンモニウム、フェノールトリメチルアンモニウム、酢酸トリメチルアンモニウム、アジピン酸トリメチルアンモニウム、アルギン酸トリメチルアンモニウム、安息香酸トリメチルアンモニウム、硫酸トリメチルアンモニウム、クエン酸トリメチルアンモニウム、ギ酸トリメチルアンモニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸トリメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸トリメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ペンタン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸トリメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアンモニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリメチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメチルアンモニウム、シトラコン

ニウム、炭酸水素トリメチルアンモニウム、フタル酸トリメチルアンモニウム、サリチル酸トリメチルアンモニウム、コハク酸トリメチルアンモニウム、マレイン酸トリメチルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルアンモニウム、ブタン酸トリメチルアンモニウム、ペンタン酸トリメチルアンモニウム、ヘキサン酸トリメチルアンモニウム、ヘプタン酸トリメチルアンモニウム、オクタン酸トリメチルアンモニウム、ノナン酸トリメチルアンモニウム、デカン酸トリメチルアンモニウム、シュウ酸トリメチルアンモニウム、メチルマロン酸トリメチルアンモニウム、セバシン酸トリメチルアンモニウム、没食子酸トリメチルアンモニウム、酪酸トリメチルアンモニウム、メリット酸トリメチルアンモニウム、アラキドン酸トリメチルアンモニウム、シキミ酸トリメチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリメチルアンモニウム、オレイン酸トリメチルアンモニウム、ステアリン酸トリメチルアンモニウム、リノール酸トリメチルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリメチルアンモニウム、マロン酸トリメチルアンモニウム、スルホン酸トリメチルアンモニウム、フマル酸トリメチルアンモニウム、酒石酸トリメチルアンモニウム、イタコン酸トリメチルアンモニウム、メサコン酸トリメチルアンモニウム、シトラコン酸トリメチルアンモニウム、リンゴ酸トリメチルアンモニウム、グルタル酸トリメチルアンモニウム；水酸化エチルアンモニウム、塩化エチルアンモニウム、臭化エチルアンモニウム、沃化エチルアンモニウム、フッ化エチルアンモニウム、硝酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、硫酸水素エチルアンモニウム、リン酸エチルアンモニウム、炭酸エチルアンモニウム、フェノールエチルアンモニウム、酢酸エチルアンモニウム、アジピン酸エチルアンモニウム、アルギン酸エチルアンモニウム、安息香酸エチルアンモニウム、硫酸エチルアンモニウム、クエン酸エチルアンモニウム、ギ酸エチルアンモニウム、炭酸水素エチルアンモニウム、フタル酸エチルアンモニウム、サリチル酸エチルアンモニウム、コハク酸エチルアンモニウム、マレイン酸エチルアンモニウム、プロピオン酸エチルアンモニウム、ブタン酸エチルアンモニウム、ペンタン酸エチルアンモニウム、ヘキサン酸エチルアンモニウム、ヘプタン酸エチルアンモニウム、オクタン酸エチルアンモニウム、ノナン酸エチルアンモニウム、デカン酸エチルアンモニウム、シュウ酸エチルアンモニウム、メチルマロン酸エチルアンモニウム、セバシン酸エチルアンモニウム、没食子酸エチルアンモニウム、酪酸エチルアンモニウム、メリット酸エチルアンモニウム、アラキ

ドン酸エチルアンモニウム、シキミ酸エチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸エチルアンモニウム、オレイン酸エチルアンモニウム、ステアリン酸エチルアンモニウム、リノール酸エチルアンモニウム、リノレイン酸エチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸エチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸エチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エチルアンモニウム、モノクロロ酢酸エチルアンモニウム、ジクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリクロロ酢酸エチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸エチルアンモニウム、マロン酸エチルアンモニウム、スルホン酸エチルアンモニウム、フマル酸エチルアンモニウム、酒石酸エチルアンモニウム、イタコン酸エチルアンモニウム、メサコン酸エチルアンモニウム、シトラコン酸エチルアンモニウム、リンゴ酸エチルアンモニウム、グルタル酸エチルアンモニウム；水酸化ジエチルアンモニウム、塩化ジエチルアンモニウム、臭化ジエチルアンモニウム、沃化ジエチルアンモニウム、フッ化ジエチルアンモニウム、硝酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、硫酸水素ジエチルアンモニウム、リン酸ジエチルアンモニウム、炭酸ジエチルアンモニウム、フェノールジエチルアンモニウム、酢酸ジエチルアンモニウム、アジピン酸ジエチルアンモニウム、アルギン酸ジエチルアンモニウム、安息香酸ジエチルアンモニウム、硫酸ジエチルアンモニウム、クエン酸ジエチルアンモニウム、ギ酸ジエチルアンモニウム、炭酸水素ジエチルアンモニウム、フタル酸ジエチルアンモニウム、サリチル酸ジエチルアンモニウム、コハク酸ジエチルアンモニウム、マレイン酸ジエチルアンモニウム、プロピオン酸ジエチルアンモニウム、ブタン酸ジエチルアンモニウム、ペンタン酸ジエチルアンモニウム、ヘキサン酸ジエチルアンモニウム、ヘプタン酸ジエチルアンモニウム、オクタン酸ジエチルアンモニウム、ノナン酸ジエチルアンモニウム、デカン酸ジエチルアンモニウム、シュウ酸ジエチルアンモニウム、メチルマロン酸ジエチルアンモニウム、セバシン酸ジエチルアンモニウム、没食子酸ジエチルアンモニウム、酪酸ジエチルアンモニウム、メリット酸ジエチルアンモニウム、アラキドン酸ジエチルアンモニウム、シキミ酸ジエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエチルアンモニウム、オレイン酸ジエチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアンモニウム、リノール酸ジエチルアンモニウム、リノレイン酸ジエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエチルアンモニウム、マロン酸ジエチルアンモニウム、スルホン酸ジエチルアンモニウム、フマル酸ジエチルアンモニウム、酒石酸ジエチルアンモニウム、イタコン酸ジエチルアンモニウム、メサコ

ン酸ジエチルアンモニウム、シトラコン酸ジエチルアンモニウム、リンゴ酸ジエチルアンモニウム、グルタル酸ジエチルアンモニウム；水酸化トリエチルアンモニウム、塩化トリエチルアンモニウム、臭化トリエチルアンモニウム、沃化トリエチルアンモニウム、フッ化トリエチルアンモニウム、硝酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、硫酸水素トリエチルアンモニウム、リン酸トリエチルアンモニウム、炭酸トリエチルアンモニウム、フェノールトリエチルアンモニウム、酢酸トリエチルアンモニウム、アジピン酸トリエチルアンモニウム、アルギン酸トリエチルアンモニウム、安息香酸トリエチルアンモニウム、硫酸トリエチルアンモニウム、クエン酸トリエチルアンモニウム、ギ酸トリエチルアンモニウム、炭酸水素トリエチルアンモニウム、フタル酸トリエチルアンモニウム、サリチル酸トリエチルアンモニウム、コハク酸トリエチルアンモニウム、マレイン酸トリエチルアンモニウム、プロピオン酸トリエチルアンモニウム、ブタン酸トリエチルアンモニウム、ペンタン酸トリエチルアンモニウム、ヘキサン酸トリエチルアンモニウム、ヘプタン酸トリエチルアンモニウム、オクタン酸トリエチルアンモニウム、ノナン酸トリエチルアンモニウム、デカン酸トリエチルアンモニウム、シュウ酸トリエチルアンモニウム、メチルマロン酸トリエチルアンモニウム、セバシン酸トリエチルアンモニウム、没食子酸トリエチルアンモニウム、酪酸トリエチルアンモニウム、メリット酸トリエチルアンモニウム、アラキドン酸トリエチルアンモニウム、シキミ酸トリエチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエチルアンモニウム、オレイン酸トリエチルアンモニウム、ステアリン酸トリエチルアンモニウム、リノール酸トリエチルアンモニウム、リノレイン酸トリエチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエチルアンモニウム、マロン酸トリエチルアンモニウム、スルホン酸トリエチルアンモニウム、フマル酸トリエチルアンモニウム、酒石酸トリエチルアンモニウム、イタコン酸トリエチルアンモニウム、メサコン酸トリエチルアンモニウム、シトラコン酸トリエチルアンモニウム、リンゴ酸トリエチルアンモニウム、グルタル酸トリエチルアンモニウム；水酸化トリプロピルアンモニウム、塩化トリプロピルアンモニウム、臭化トリプロピルアンモニウム、沃化トリプロピルアンモニウム、フッ化トリプロピルアンモニウム、硝酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、硫酸水素トリプロピルアンモニウム、リン酸トリプロピルアンモニウム、炭酸トリプロピルアンモニウム、フェノールトリプロピルアンモニウム、酢酸トリプロピルアンモニウム、アジピン酸トリプロピルアンモニウム、アルギン酸トリプロピルアンモニウム、安息香酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、クエン酸トリプロピルアンモニウム、ギ酸トリプロピルアンモニウム、炭酸水素トリプロピルアンモニウム、フタル酸トリプロピルアンモニウム、サリチル酸トリプロピルアンモニウム、コハク酸トリプロピルアンモニウム、マレイン酸トリプロピルアンモニウム、プロピオン酸トリプロピルアンモニウム、ブタン

ム、アジピン酸トリプロピルアンモニウム、アルギン酸トリプロピルアンモニウム、安息香酸トリプロピルアンモニウム、硫酸トリプロピルアンモニウム、クエン酸トリプロピルアンモニウム、ギ酸トリプロピルアンモニウム、炭酸水素トリプロピルアンモニウム、フタル酸トリプロピルアンモニウム、サリチル酸トリプロピルアンモニウム、コハク酸トリプロピルアンモニウム、マレイン酸トリプロピルアンモニウム、プロピオン酸トリプロピルアンモニウム、ブタン酸トリプロピルアンモニウム、ペンタン酸トリプロピルアンモニウム、ヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、ヘプタン酸トリプロピルアンモニウム、オクタン酸トリプロピルアンモニウム、ノナン酸トリプロピルアンモニウム、デカン酸トリプロピルアンモニウム、シュウ酸トリプロピルアンモニウム、メチルマロン酸トリプロピルアンモニウム、セバシン酸トリプロピルアンモニウム、没食子酸トリプロピルアンモニウム、酪酸トリプロピルアンモニウム、メリット酸トリプロピルアンモニウム、アラキドン酸トリプロピルアンモニウム、シキミ酸トリプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリプロピルアンモニウム、オレイン酸トリプロピルアンモニウム、ステアリン酸トリプロピルアンモニウム、リノール酸トリプロピルアンモニウム、リノレイン酸トリプロピルアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリプロピルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリプロピルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、ジクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリクロロ酢酸トリプロピルアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリプロピルアンモニウム、マロン酸トリプロピルアンモニウム、スルホン酸トリプロピルアンモニウム、フマル酸トリプロピルアンモニウム、酒石酸トリプロピルアンモニウム、イタコン酸トリプロピルアンモニウム、メサコン酸トリプロピルアンモニウム、シトラコン酸トリプロピルアンモニウム、リンゴ酸トリプロピルアンモニウム、グルタル酸トリプロピルアンモニウム；水酸化トリブチルアンモニウム、塩化トリブチルアンモニウム、臭化トリブチルアンモニウム、沃化トリブチルアンモニウム、フッ化トリブチルアンモニウム、硝酸トリブチルアンモニウム、硫酸トリブチルアンモニウム、硫酸水素トリブチルアンモニウム、リン酸トリブチルアンモニウム、炭酸トリブチルアンモニウム、フェノールトリブチルアンモニウム、酢酸トリブチルアンモニウム、アジピン酸トリブチルアンモニウム、アルギン酸トリブチルアンモニウム、安息香酸トリブチルアンモニウム、硫酸トリブチルアンモニウム、クエン酸トリブチルアンモニウム、ギ酸トリブチルアンモニウム、炭酸水素トリブチルアンモニウム、フタル酸トリブチルアンモニウム、サリチル酸トリブチルアンモニウム、コハク酸トリブチルアンモニウム、マレイン酸トリブチルアンモニウム、プロピオン酸トリブチルアンモニウム、ブタン

ム、アラキドン酸テトラメチルアンモニウム、シキミ酸
テトラメチルアンモニウム、2-エチルヘキサノ酸テト
ラメチルアンモニウム、オレイン酸テトラメチルアンモ
ニウム、ステアリン酸テトラメチルアンモニウム、リノ
ール酸テトラメチルアンモニウム、リノレイン酸テトラ
メチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラメチル
アンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラメチルア
ンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニ
ウム、モノクロロ酢酸テトラメチルアンモニウム、ジク
ロロ酢酸テトラメチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テ
トラメチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラメチ
ルアンモニウム、マロン酸テトラメチルアンモニウム、
スルホン酸テトラメチルアンモニウム、フマル酸テトラ
メチルアンモニウム、酒石酸テトラメチルアンモニウ
ム、イタコン酸テトラメチルアンモニウム、メサコン酸
テトラメチルアンモニウム、シトラコン酸テトラメチル
アンモニウム、リンゴ酸テトラメチルアンモニウム、グ
ルタル酸テトラメチルアンモニウム；水酸化テトラエチ
ルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化
テトラエチルアンモニウム、沃化テトラエチルアンモニ
ウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラエ
チルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、硫
酸水素テトラエチルアンモニウム、リン酸テトラエチル
アンモニウム、炭酸テトラエチルアンモニウム、フェノ
ールテトラエチルアンモニウム、酢酸テトラエチルアン
モニウム、アジピン酸テトラエチルアンモニウム、アル
ギン酸テトラエチルアンモニウム、安息香酸テトラエチ
ルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウム、クエン
酸テトラエチルアンモニウム、ギ酸テトラエチルアン
モニウム、炭酸水素テトラエチルアンモニウム、フタル
酸テトラエチルアンモニウム、サリチル酸テトラエチル
アンモニウム、コハク酸テトラエチルアンモニウム、マ
レイン酸テトラエチルアンモニウム、プロピオン酸テト
ラエチルアンモニウム、ブタン酸テトラエチルアンモニ
ウム、ペンタン酸テトラエチルアンモニウム、ヘキサノ
酸テトラエチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラエチル
アンモニウム、オクタン酸テトラエチルアンモニウム、
ノナン酸テトラエチルアンモニウム、デカン酸テトラエ
チルアンモニウム、シュウ酸テトラエチルアンモニウ
ム、メチルマロン酸テトラエチルアンモニウム、セバシ
ン酸テトラエチルアンモニウム、没食子酸テトラエチル
アンモニウム、酪酸テトラエチルアンモニウム、メリッ
ト酸テトラエチルアンモニウム、アラキドン酸テトラエ
チルアンモニウム、シキミ酸テトラエチルアンモニウ
ム、2-エチルヘキサノ酸テトラエチルアンモニウム、
オレイン酸テトラエチルアンモニウム、ステアリン酸テ
トラエチルアンモニウム、リノール酸テトラエチルアン
モニウム、リノレイン酸テトラエチルアンモニウム、p-
アミノ安息香酸テトラエチルアンモニウム、p-トル
エンスルホン酸テトラエチルアンモニウム、ベンゼン

ルホン酸テトラエチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラエチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラエチルアンモニウム、マロン酸テトラエチルアンモニウム、スルホン酸テトラエチルアンモニウム、フマル酸テトラエチルアンモニウム、酒石酸テトラエチルアンモニウム、イタコン酸テトラエチルアンモニウム、メサコン酸テトラエチルアンモニウム、シトラコン酸テトラエチルアンモニウム、リンゴ酸テトラエチルアンモニウム、グルタル酸テトラエチルアンモニウム；水酸化テトラプロピルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、沃化テトラプロピルアンモニウム、フッ化テトラプロピルアンモニウム、硝酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸水素テトラプロピルアンモニウム、リン酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸テトラプロピルアンモニウム、フェノールテトラプロピルアンモニウム、酢酸テトラプロピルアンモニウム、アジピン酸テトラプロピルアンモニウム、アルギン酸テトラプロピルアンモニウム、安息香酸テトラプロピルアンモニウム、硫酸テトラプロピルアンモニウム、クエン酸テトラプロピルアンモニウム、ギ酸テトラプロピルアンモニウム、炭酸水素テトラプロピルアンモニウム、フタル酸テトラプロピルアンモニウム、サリチル酸テトラプロピルアンモニウム、コハク酸テトラプロピルアンモニウム、マレイン酸テトラプロピルアンモニウム、プロピオン酸テトラプロピルアンモニウム、ブタン酸テトラプロピルアンモニウム、ペンタン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、ヘプタン酸テトラプロピルアンモニウム、オクタン酸テトラプロピルアンモニウム、ノナン酸テトラプロピルアンモニウム、デカン酸テトラプロピルアンモニウム、シュウ酸テトラプロピルアンモニウム、メチルマロン酸テトラプロピルアンモニウム、セバシン酸テトラプロピルアンモニウム、没食子酸テトラプロピルアンモニウム、酪酸テトラプロピルアンモニウム、メリット酸テトラプロピルアンモニウム、アラキドン酸テトラプロピルアンモニウム、シキミ酸テトラプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラプロピルアンモニウム、オレイン酸テトラプロピルアンモニウム、ステアリ

ル酸テトラプロピルアンモニウム、酒石酸テトラプロピルアンモニウム、イタコン酸テトラプロピルアンモニウム、メサコン酸テトラプロピルアンモニウム、シトラコン酸テトラプロピルアンモニウム、リンゴ酸テトラプロピルアンモニウム、グルタル酸テトラプロピルアンモニウム；水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラブチルアンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、硝酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、リン酸テトラブチルアンモニウム、炭酸テトラブチルアンモニウム、フェノールテトラブチルアンモニウム、酢酸テトラブチルアンモニウム、アジピン酸テトラブチルアンモニウム、アルギン酸テトラブチルアンモニウム、安息香酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム、クエン酸テトラブチルアンモニウム、ギ酸テトラブチルアンモニウム、炭酸水素テトラブチルアンモニウム、フタル酸テトラブチルアンモニウム、サリチル酸テトラブチルアンモニウム、コハク酸テトラブチルアンモニウム、マレイン酸テトラブチルアンモニウム、プロピオン酸テトラブチルアンモニウム、ブタン酸テトラブチルアンモニウム、ペンタン酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、ヘプタン酸テトラブチルアンモニウム、オクタン酸テトラブチルアンモニウム、ノナン酸テトラブチルアンモニウム、デカン酸テトラブチルアンモニウム、シュウ酸テトラブチルアンモニウム、メチルマロン酸テトラブチルアンモニウム、セバシン酸テトラブチルアンモニウム、没食子酸テトラブチルアンモニウム、酪酸テトラブチルアンモニウム、メリット酸テトラブチルアンモニウム、アラキドン酸テトラブチルアンモニウム、シキミ酸テトラブチルアンモニウム、2-エチルヘキサン酸テトラブチルアンモニウム、オレイン酸テトラブチルアンモニウム、ステアリン酸テトラブチルアンモニウム、リノール酸テトラブチルアンモニウム、リノレイン酸テトラブチルアンモニウム、p-アミノ安息香酸テトラブチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム、モノクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、ジクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、トリクロロ酢酸テトラブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸テトラブチルアンモニウム、マロン酸テトラブチルアンモニウム、スルホン酸テトラブチルアンモニウム、フマル酸テトラブチルアンモニウム、酒石酸テトラブチルアンモニウム、イタコン酸テトラブチルアンモニウム、メサコン酸テトラブチルアンモニウム、シトラコン酸テトラブチルアンモニウム、リンゴ酸テトラブチルアンモニウム、グルタル酸テトラブチルアンモニウム；水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルベンジルアンモニウム、沃化ト

リメチルベンジルアンモニウム、フッ化トリメチルベン
 ジルアンモニウム、硝酸トリメチルベンジルアンモニウ
 ム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、硫酸水素ト
 リメチルベンジルアンモニウム、リン酸トリメチルベン
 ジルアンモニウム、炭酸トリメチルベンジルアンモニウ
 ム、フェノールトリメチルベンジルアンモニウム、酢酸
 トリメチルベンジルアンモニウム、アジピン酸トリメチ
 ルベンジルアンモニウム、アルギン酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、安息香酸トリメチルベンジルアンモニ
 ム、硫酸トリメチルベンジルアンモニウム、クエン酸
 トリメチルベンジルアンモニウム、ギ酸トリメチルベン
 ジルアンモニウム、炭酸水素トリメチルベンジルアンモ
 ニウム、フタル酸トリメチルベンジルアンモニウム、サ
 リチル酸トリメチルベンジルアンモニウム、コハク酸ト
 リメチルベンジルアンモニウム、マレイン酸トリメチル
 ベンジルアンモニウム、プロピオン酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、ブタン酸トリメチルベンジルアンモニ
 ム、ペンタン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘ
 キサン酸トリメチルベンジルアンモニウム、ヘプタン酸
 トリメチルベンジルアンモニウム、オクタン酸トリメチ
 ルベンジルアンモニウム、ノナン酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、デカン酸トリメチルベンジルアンモニ
 ム、シュウ酸トリメチルベンジルアンモニウム、メチル
 マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、セバシン酸
 トリメチルベンジルアンモニウム、没食子酸トリメチル
 ベンジルアンモニウム、酪酸トリメチルベンジルアンモ
 ニウム、メリット酸トリメチルベンジルアンモニウム、
 アラキドン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シキミ
 酸トリメチルベンジルアンモニウム、2-エチルヘキサ
 ン酸トリメチルベンジルアンモニウム、オレイン酸トリ
 メチルベンジルアンモニウム、ステアリン酸トリメチル
 ベンジルアンモニウム、リノール酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、リノレイン酸トリメチルベンジルアン
 モニウム、p-アミノ安息香酸トリメチルベンジルアン
 モニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリメチルベンジ
 ルアンモニウム、モノクロロ酢酸トリメチルベンジルアン
 モニウム、ジクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウ
 ム、トリクロロ酢酸トリメチルベンジルアンモニウム、
 マロン酸トリメチルベンジルアンモニウム、スルホン酸ト
 リメチルベンジルアンモニウム、フマル酸トリメチルベ
 ンジルアンモニウム、酒石酸トリメチルベンジルアンモ
 ニウム、イタコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、
 メサコン酸トリメチルベンジルアンモニウム、シトラコ
 ン酸トリメチルベンジルアンモニウム、リンゴ酸トリメ
 チルベンジルアンモニウム、グルタル酸トリメチルベン
 ジルアンモニウム；

【0021】水酸化エタノールアンモニウム、塩化エ
 ノールアンモニウム、臭化エタノールアンモニウム、沃

化エタノールアンモニウム、フッ化エタノールアンモ
 ニウム、硝酸エタノールアンモニウム、硫酸エタノール
 アンモニウム、硫酸水素エタノールアンモニウム、リン
 酸エタノールアンモニウム、炭酸エタノールアンモニウ
 ム、フェノールエタノールアンモニウム、酢酸エタノ
 ールアンモニウム、アジピン酸エタノールアンモニウム、
 アルギン酸エタノールアンモニウム、安息香酸エタノ
 ールアンモニウム、硫酸エタノールアンモニウム、クエン
 酸エタノールアンモニウム、ギ酸エタノールアンモニウ
 ム、炭酸水素エタノールアンモニウム、フタル酸エタ
 ノールアンモニウム、サリチル酸エタノールアンモニウ
 ム、コハク酸エタノールアンモニウム、マレイン酸エタ
 ノールアンモニウム、プロピオン酸エタノールアンモニ
 ム、ブタン酸エタノールアンモニウム、ペンタン酸エ
 タノールアンモニウム、ヘキサン酸エタノールアンモニ
 ム、ヘプタン酸エタノールアンモニウム、オクタン酸
 エタノールアンモニウム、ノナン酸エタノールアンモニ
 ム、デカン酸エタノールアンモニウム、シュウ酸エタ
 ノールアンモニウム、メチルマロン酸エタノールアンモ
 ニウム、セバシン酸エタノールアンモニウム、没食子酸
 エタノールアンモニウム、酪酸エタノールアンモニウ
 ム、メリット酸エタノールアンモニウム、アラキドン酸
 エタノールアンモニウム、シキミ酸エタノールアンモニ
 ム、2-エチルヘキサン酸エタノールアンモニウム、
 オレイン酸エタノールアンモニウム、ステアリン酸エタ
 ノールアンモニウム、リノール酸エタノールアンモニウ
 ム、リノレイン酸エタノールアンモニウム、p-アミノ
 安息香酸エタノールアンモニウム、p-トルエンスルホ
 ン酸エタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸エタ
 ノールアンモニウム、モノクロロ酢酸エタノールアンモ
 ニウム、ジクロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリク
 ロロ酢酸エタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸エ
 タノールアンモニウム、マロン酸エタノールアンモニウ
 ム、スルホン酸エタノールアンモニウム、フマル酸エタ
 ノールアンモニウム、酒石酸エタノールアンモニウム、
 イタコン酸エタノールアンモニウム、メサコン酸エタ
 ノールアンモニウム、シトラコン酸エタノールアンモニウ
 ム、リンゴ酸エタノールアンモニウム、グルタル酸エタ
 ノールアンモニウム；水酸化ジエタノールアンモニウ
 ム、塩化ジエタノールアンモニウム、臭化ジエタノール
 アンモニウム、沃化ジエタノールアンモニウム、フッ化
 ジエタノールアンモニウム、硝酸ジエタノールアンモニ
 ム、硫酸ジエタノールアンモニウム、硫酸水素ジエタ
 ノールアンモニウム、リン酸ジエタノールアンモニウ
 ム、炭酸ジエタノールアンモニウム、フェノールジエタ
 ノールアンモニウム、酢酸ジエタノールアンモニウム、
 アジピン酸ジエタノールアンモニウム、アルギン酸ジエ
 タノールアンモニウム、安息香酸ジエタノールアンモニ
 ム、硫酸ジエタノールアンモニウム、クエン酸ジエタ
 ノールアンモニウム、ギ酸ジエタノールアンモニウム、

炭酸水素ジエタノールアンモニウム、フタル酸ジエタノールアンモニウム、サリチル酸ジエタノールアンモニウム、コハク酸ジエタノールアンモニウム、マレイン酸ジエタノールアンモニウム、プロピオン酸ジエタノールアンモニウム、ブタン酸ジエタノールアンモニウム、ペンタン酸ジエタノールアンモニウム、ヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、ヘプタン酸ジエタノールアンモニウム、オクタン酸ジエタノールアンモニウム、ノナン酸ジエタノールアンモニウム、デカン酸ジエタノールアンモニウム、シュウ酸ジエタノールアンモニウム、メチルマロン酸ジエタノールアンモニウム、セバシン酸ジエタノールアンモニウム、没食子酸ジエタノールアンモニウム、酪酸ジエタノールアンモニウム、メリット酸ジエタノールアンモニウム、アラキドン酸ジエタノールアンモニウム、シキミ酸ジエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸ジエタノールアンモニウム、オレイン酸ジエタノールアンモニウム、ステアリン酸ジエタノールアンモニウム、リノール酸ジエタノールアンモニウム、リノレイン酸ジエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸ジエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸ジエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸ジエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸ジエタノールアンモニウム、マロン酸ジエタノールアンモニウム、スルホン酸ジエタノールアンモニウム、フマル酸ジエタノールアンモニウム、酒石酸ジエタノールアンモニウム、イタコン酸ジエタノールアンモニウム、メサコン酸ジエタノールアンモニウム、シトラコン酸ジエタノールアンモニウム、リンゴ酸ジエタノールアンモニウム、グルタル酸ジエタノールアンモニウム；水酸化トリエタノールアンモニウム、塩化トリエタノールアンモニウム、臭化トリエタノールアンモニウム、沃化トリエタノールアンモニウム、フッ化トリエタノールアンモニウム、硝酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、硫酸水素トリエタノールアンモニウム、リン酸トリエタノールアンモニウム、炭酸トリエタノールアンモニウム、フェノールトリエタノールアンモニウム、酢酸トリエタノールアンモニウム、アジピン酸トリエタノールアンモニウム、アルギン酸トリエタノールアンモニウム、安息香酸トリエタノールアンモニウム、硫酸トリエタノールアンモニウム、クエン酸トリエタノールアンモニウム、ギ酸トリエタノールアンモニウム、炭酸水素トリエタノールアンモニウム、フタル酸トリエタノールアンモニウム、サリチル酸トリエタノールアンモニウム、コハク酸トリエタノールアンモニウム、マレイン酸トリエタノールアンモニウム、プロピオン酸トリエタノールアンモニウム、ブタン酸トリエタノールアンモニウム、ペンタン酸トリエタノールアンモニウム、ヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、ヘ

ブタン酸トリエタノールアンモニウム、オクタン酸トリエタノールアンモニウム、ノナン酸トリエタノールアンモニウム、デカン酸トリエタノールアンモニウム、シュウ酸トリエタノールアンモニウム、メチルマロン酸トリエタノールアンモニウム、セバシン酸トリエタノールアンモニウム、没食子酸トリエタノールアンモニウム、酪酸トリエタノールアンモニウム、メリット酸トリエタノールアンモニウム、アラキドン酸トリエタノールアンモニウム、シキミ酸トリエタノールアンモニウム、2-エチルヘキサン酸トリエタノールアンモニウム、オレイン酸トリエタノールアンモニウム、ステアリン酸トリエタノールアンモニウム、リノール酸トリエタノールアンモニウム、リノレイン酸トリエタノールアンモニウム、p-アミノ安息香酸トリエタノールアンモニウム、p-トルエンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、ベンゼンスルホン酸トリエタノールアンモニウム、モノクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、ジクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリクロロ酢酸トリエタノールアンモニウム、トリフルオロ酢酸トリエタノールアンモニウム、マロン酸トリエタノールアンモニウム、スルホン酸トリエタノールアンモニウム、フマル酸トリエタノールアンモニウム、酒石酸トリエタノールアンモニウム、イタコン酸トリエタノールアンモニウム、メサコン酸トリエタノールアンモニウム、シトラコン酸トリエタノールアンモニウム、リンゴ酸トリエタノールアンモニウム、グルタル酸トリエタノールアンモニウム；一般式(5)で表される化合物としては、水酸化ピリジニウム、塩化ピリジニウム、臭化ピリジニウム、沃化ピリジニウム、フッ化ピリジニウム、硝酸ピリジニウム、硫酸ピリジニウム、硫酸水素ピリジニウム、リン酸ピリジニウム、炭酸ピリジニウム、フェノールピリジニウム、酢酸ピリジニウム、アジピン酸ピリジニウム、アルギン酸ピリジニウム、安息香酸ピリジニウム、硫酸ピリジニウム、クエン酸ピリジニウム、ギ酸ピリジニウム、炭酸水素ピリジニウム、フタル酸ピリジニウム、サリチル酸ピリジニウム、コハク酸ピリジニウム、マレイン酸ピリジニウム、プロピオン酸ピリジニウム、ブタン酸ピリジニウム、ペンタン酸ピリジニウム、ヘキサン酸ピリジニウム、ヘプタン酸ピリジニウム、オクタン酸ピリジニウム、ノナン酸ピリジニウム、デカン酸ピリジニウム、シュウ酸ピリジニウム、メチルマロン酸ピリジニウム、セバシン酸ピリジニウム、没食子酸ピリジニウム、酪酸ピリジニウム、メリット酸ピリジニウム、アラキドン酸ピリジニウム、シキミ酸ピリジニウム、2-エチルヘキサン酸ピリジニウム、オレイン酸ピリジニウム、ステアリン酸ピリジニウム、リノール酸ピリジニウム、リノレイン酸ピリジニウム、p-アミノ安息香酸ピリジニウム、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、ベンゼンスルホン酸ピリジニウム、モノクロロ酢酸ピリジニウム、ジクロロ酢酸ピリジニウム、トリクロロ酢酸ピリジニウム、

トリフルオロ酢酸ピリジニウム、マロン酸ピリジニウム、スルホン酸ピリジニウム、フマル酸ピリジニウム、酒石酸ピリジニウム、イタコン酸ピリジニウム、メサコン酸ピリジニウム、シトラコン酸ピリジニウム、リンゴ酸ピリジニウム、グルタル酸ピリジニウム；水酸化キノリニウム、塩化キノリニウム、臭化キノリニウム、沃化キノリニウム、フッ化キノリニウム、硝酸キノリニウム、硫酸キノリニウム、硫酸水素キノリニウム、リン酸キノリニウム、炭酸キノリニウム、フェノールキノリニウム、酢酸キノリニウム、アジピン酸キノリニウム、アルギン酸キノリニウム、安息香酸キノリニウム、硫酸キノリニウム、クエン酸キノリニウム、ギ酸キノリニウム、炭酸水素キノリニウム、フタル酸キノリニウム、サリチル酸キノリニウム、コハク酸キノリニウム、マレイン酸キノリニウム、プロピオン酸キノリニウム、ブタン酸キノリニウム、ペンタン酸キノリニウム、ヘキサン酸キノリニウム、ヘプタン酸キノリニウム、オクタン酸キノリニウム、ノナン酸キノリニウム、デカン酸キノリニウム、シュウ酸キノリニウム、メチルマロン酸キノリニウム、セバシン酸キノリニウム、没食子酸キノリニウム、酪酸キノリニウム、メリット酸キノリニウム、アラキドン酸キノリニウム、シキミ酸キノリニウム、2-エチルヘキサン酸キノリニウム、オレイン酸キノリニウム、ステアリン酸キノリニウム、リノール酸キノリニウム、リノレイン酸キノリニウム、p-アミノ安息香酸キノリニウム、p-トルエンスルホン酸キノリニウム、ベンゼンスルホン酸キノリニウム、モノクロロ酢酸キノリニウム、ジクロロ酢酸キノリニウム、トリクロロ酢酸キノリニウム、トリフルオロ酢酸キノリニウム、マロン酸キノリニウム、スルホン酸キノリニウム、フマル酸キノリニウム、酒石酸キノリニウム、イタコン酸キノリニウム、メサコン酸キノリニウム、シトラコン酸キノリニウム、リンゴ酸キノリニウム、グルタル酸キノリニウム；水酸化ビペリジニウム、塩化ビペリジニウム、臭化ビペリジニウム、沃化ビペリジニウム、フッ化ビペリジニウム、硝酸ビペリジニウム、硫酸ビペリジニウム、硫酸水素ビペリジニウム、リン酸ビペリジニウム、炭酸ビペリジニウム、フェノールビペリジニウム、酢酸ビペリジニウム、アジピン酸ビペリジニウム、アルギン酸ビペリジニウム、安息香酸ビペリジニウム、硫酸ビペリジニウム、クエン酸ビペリジニウム、ギ酸ビペリジニウム、炭酸水素ビペリジニウム、フタル酸ビペリジニウム、サリチル酸ビペリジニウム、コハク酸ビペリジニウム、マレイン酸ビペリジニウム、プロピオン酸ビペリジニウム、ブタン酸ビペリジニウム、ペンタン酸ビペリジニウム、ヘキサン酸ビペリジニウム、ヘプタン酸ビペリジニウム、オクタン酸ビペリジニウム、ノナン酸ビペリジニウム、デカン酸ビペリジニウム、シュウ酸ビペリジニウム、メチルマロン酸ビペリジニウム、セバシン酸ビペリジニウム、没食子酸ビペリジニウム、酪酸ビペリジニウム、

メリット酸ビペリジニウム、アラキドン酸ビペリジニウム、シキミ酸ビペリジニウム、2-エチルヘキサン酸ビペリジニウム、オレイン酸ビペリジニウム、ステアリン酸ビペリジニウム、リノール酸ビペリジニウム、リノレイン酸ビペリジニウム、p-アミノ安息香酸ビペリジニウム、p-トルエンスルホン酸ビペリジニウム、ベンゼンスルホン酸ビペリジニウム、モノクロロ酢酸ビペリジニウム、ジクロロ酢酸ビペリジニウム、トリクロロ酢酸ビペリジニウム、トリフルオロ酢酸ビペリジニウム、マロン酸ビペリジニウム、スルホン酸ビペリジニウム、フマル酸ビペリジニウム、酒石酸ビペリジニウム、イタコン酸ビペリジニウム、メサコン酸ビペリジニウム、シトラコン酸ビペリジニウム、リンゴ酸ビペリジニウム、グルタル酸ビペリジニウム；水酸化ビペラジニウム、塩化ビペラジニウム、臭化ビペラジニウム、沃化ビペラジニウム、フッ化ビペラジニウム、硝酸ビペラジニウム、硫酸ビペラジニウム、硫酸水素ビペラジニウム、リン酸ビペラジニウム、炭酸ビペラジニウム、フェノールビペラジニウム、酢酸ビペラジニウム、アジピン酸ビペラジニウム、アルギン酸ビペラジニウム、安息香酸ビペラジニウム、硫酸ビペラジニウム、クエン酸ビペラジニウム、ギ酸ビペラジニウム、炭酸水素ビペラジニウム、フタル酸ビペラジニウム、サリチル酸ビペラジニウム、コハク酸ビペラジニウム、マレイン酸ビペラジニウム、プロピオン酸ビペラジニウム、ブタン酸ビペラジニウム、ペンタン酸ビペラジニウム、ヘキサン酸ビペラジニウム、ヘプタン酸ビペラジニウム、オクタン酸ビペラジニウム、ノナン酸ビペラジニウム、デカン酸ビペラジニウム、シュウ酸ビペラジニウム、メチルマロン酸ビペラジニウム、セバシン酸ビペラジニウム、没食子酸ビペラジニウム、酪酸ビペラジニウム、メリット酸ビペラジニウム、アラキドン酸ビペラジニウム、シキミ酸ビペラジニウム、2-エチルヘキサン酸ビペラジニウム、オレイン酸ビペラジニウム、ステアリン酸ビペラジニウム、リノール酸ビペラジニウム、リノレイン酸ビペラジニウム、p-アミノ安息香酸ビペラジニウム、p-トルエンスルホン酸ビペラジニウム、ベンゼンスルホン酸ビペラジニウム、モノクロロ酢酸ビペラジニウム、ジクロロ酢酸ビペラジニウム、トリクロロ酢酸ビペラジニウム、トリフルオロ酢酸ビペラジニウム、マロン酸ビペラジニウム、スルホン酸ビペラジニウム、フマル酸ビペラジニウム、酒石酸ビペラジニウム、イタコン酸ビペラジニウム、メサコン酸ビペラジニウム、シトラコン酸ビペラジニウム、リンゴ酸ビペラジニウム、グルタル酸ビペラジニウム；ジアザビシクロオクタン塩酸塩、ジアザビシクロオクタン臭酸塩、ジアザビシクロオクタン硝酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸塩、ジアザビシクロオクタン硫酸水素塩、ジアザビシクロオクタン炭酸塩、ジアザビシクロオクタン炭酸水素塩、ジアザビシクロオクタン酢酸塩、ジアザビシクロオクタンマレイン酸塩、ジアザビ

シクロオクタンフタル酸塩、ジアザビシクロオクタンシュウ酸塩、ジアザビシクロオクタンイタコン酸塩、ジアザビシクロオクタンマロン酸塩、ジアザビシクロオクタンギ酸塩、ジアザビシクロオクタン酪酸塩、ジアザビシクロオクタンリンゴ酸塩、ジアザビシクロノナン塩酸塩、ジアザビシクロノナン臭酸塩、ジアザビシクロノナン硝酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸塩、ジアザビシクロノナン硫酸水素塩、ジアザビシクロノナン炭酸塩、ジアザビシクロノナン炭酸水素塩、ジアザビシクロノナン酢酸塩、ジアザビシクロノナンマレイン酸塩、ジアザビシクロノナンフタル酸塩、ジアザビシクロノナンシュウ酸塩、ジアザビシクロノナンイタコン酸塩、ジアザビシクロノナンマロン酸塩、ジアザビシクロノナンギ酸塩、ジアザビシクロノナン酪酸塩、ジアザビシクロノナンリンゴ酸塩、ジアザビシクロウンデセン塩酸塩、ジアザビシクロウンデセン臭酸塩、ジアザビシクロウンデセン硝酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸塩、ジアザビシクロウンデセン硫酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸塩、ジアザビシクロウンデセン炭酸水素塩、ジアザビシクロウンデセン酢酸塩、ジアザビシクロウンデセンマレイン酸塩、ジアザビシクロウンデセンフタル酸塩、ジアザビシクロウンデセンシュウ酸塩、ジアザビシクロウンデセンイタコン酸塩、ジアザビシクロウンデセンマロン酸塩、ジアザビシクロウンデセンギ酸塩、ジアザビシクロウンデセン酪酸塩、ジアザビシクロウンデセンリンゴ酸塩などを挙げることができる。これらの中で、水酸化窒素オニウム塩化合物とカルボン酸窒素オニウム塩化合物を好ましい例として挙げることができ、水酸化アンモニウム化合物とカルボン酸アンモニウム塩化合物が特に好ましい。これらの(B)成分は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0022】上記(B)成分の使用量は、化合物(1)～(3)中のR¹ O-基、R² O-基、R³ O-基およびR⁴ O-基で表される基の総量1モルに対して、通常、0.00001～1モル、好ましくは0.00005～0.5モルである。(B)成分の使用量が上記範囲内であれば、反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ない。なお、上記(A)成分を加水分解、縮合させる際に、(A)成分1モル当たり0.5～150モルの(C)水を用いることが好ましく、0.5～130モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.5モル未満であると塗膜の耐クラック性が劣る場合があり、150モルを越えると加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。本発明の(A)成分の加水分解時に使用する(D)沸点100℃以下のアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールを挙げることができる。沸点100℃以下のアルコールの使用量は、(A)成分1モルに対して通常3～100モル、好ましくは5～80モルである。(A)成分を加水分解

する際の濃度としては0.5～10% (完全加水分解縮合物換算)であり、より好ましくは1～8%である。また、この際の反応温度としては、通常、0～100℃、好ましくは15～90℃である。

【0023】本発明の膜形成用組成物の具体的な製造方法としては、例えば、(D)成分と(E)成分中化合物(1)～(3)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合すればよく、特に限定されないが、下記1)～11)の方法などを挙げることができる。

1) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分、(C)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。

2) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(B)成分、(D)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。

3) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(D)成分からなる混合物に、所定量の水および(B)成分を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。

4) (A)成分を構成する化合物(1)～(3)、(D)成分からなる混合物に、所定量の水および(B)成分を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行う方法。

5) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。

6) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行う方法。

7) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、pH調整剤を添加する方法。

8) (D)成分、水および(B)成分からなる混合物に、所定量の(A)成分を構成する化合物(1)～(3)を加えて、加水分解・縮合反応を行い、溶液の一定濃度に濃縮した後pH調整剤を添加する方法。

9) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で抽出する方法。

10) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で置換する方法。

11) 上記1)～8)の方法で得られた溶液を、有機溶剤で抽出した後、別な有機溶剤で置換する方法。

このようにして得られる(A)成分の加水分解縮合物の慣性半径は、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)法による慣性半径で、好ましくは4～50nm、さらに好ましくは6～40nm、特に好ましくは7～30nmであ

る。加水分解縮合物の慣性半径が4~50nmである。と、得られるシリカ系膜の比誘電率、弾性率および膜の均一性に特に優れるものとできる。また、このようにして得られる(A)加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0024】さらに、(A)成分のを加水分解、縮合した後、膜形成用組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。pHを調整する方法としては、

- ①pH調整剤を添加する方法、
 - ②常圧または減圧下で、組成物中より(B)成分を留去する方法、
 - ③窒素、アルゴンなどのガスをバブリングすることにより、組成物中から(B)成分を除去する方法、
 - ④イオン交換樹脂により、組成物中から(B)成分を除去する方法、
 - ⑤抽出や洗浄によって(B)成分を系外に除去する方法、
- などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0025】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物などを挙げることができる。これら化合物は、1

種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0026】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1~6に調整される。このように、加水分解縮合物の慣性半径を4~50nmとなしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

【0027】上記の製造方法9)~11)で使用する有

機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0028】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0029】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-

ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン、*N*-ホルミルモルホリン、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン、*N*-アセチルモルホリン、*N*-アセチルピペリジン、*N*-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0031】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エ



(*R*¹⁵ および *R*¹⁶ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~4のアルキル基またはCH₃CO-から選ばれる1価の有機基を示し、*g* は1~2の整数を表す。)

以上の有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、ラジカル発生剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾ

ル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサライド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0032】これらの有機溶剤の中で、特に下記一般式(6)で表される溶剤を使用することが好ましい。

$$\cdots \cdots (6)$$

ル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサライド構造を有する化合物などを挙げることができる。

【0034】ポリアルキレンオキサライド構造を有する化合物としては、ポリメチレンオキサライド構造、ポリエチレンオキサライド構造、ポリプロピレンオキサライド構造、ポリテトラメチレンオキサライド構造、ポリブチレンオキ

10

20

30

40

50

シド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーとしては下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。

— (X) _j — (Y) _k —

— (X) _j — (Y) _k — (X) _l —

(式中、Xは—CH₂CH₂O—で表される基を、Yは—CH₂CH(CH₃)O—で表される基を示し、jは1～90、kは10～99、lは0～90の数を示す)

これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0035】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。

【0036】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、オクタ

プロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロペンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等の末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としてはメガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、エフトップEF301、同303、同352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC-430、同FC-431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、BM-1000、BM-1100(裕商(株)製)、NBX-15(株)ネオス)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。シリコーン系界面活性剤としては、例えばSH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。

【0037】界面活性剤の使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物)に対して通常0.0001～10重量部である。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0038】シランカップリング剤としては、例えば3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロ

ビルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0039】ラジカル発生剤としては、例えばイソブチルパーオキサイド、 α 、 α' ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ-nプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシルパーオキシ)ジカーボネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ)ジカーボネート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、スクシニックパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルオイルアンドベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-

3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、 α 、 α' ビス(t-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t-ヘキシルヒドロパーオキサイド、t-ブチルヒドロパーオキサイド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン等を挙げることができる。ラジカル発生剤の配合量は、重合体100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0040】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-

ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0041】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記有機溶剤による希釈によって行われる。本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられ

る。【0042】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5μm程度、2回塗りで厚さ0.1~5.0μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファーンネスなどを使用することが出来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。また、上記塗膜の硬化速度を制御するため、必要に

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1ml/min

応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35~1.2g/cm³、好ましくは0.4~1.1g/cm³、さらに好ましくは0.5~1.0g/cm³である。膜密度が0.35g/cm³未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm³を超えると低比誘電率が得られない。また、本発明のシリカ系膜は、BJH法による細孔分布測定において、10nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物(1)のテトラアルコキシシラン類の量により、調整することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。

【0043】このようにして得られる層間絶縁膜は、塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れることから、LSI、システムLシ、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパー膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の中間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

【0045】慣性半径

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

【0046】比誘電率の温度依存

8インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに415℃の窒素雰囲気ホットプレートで30分間基板を焼成した。この膜に対して、実施例に示すシリコン化合物による表面処理を行った。得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプル温度23℃、湿度50%のクリーンルーム内に2週間放置した後、周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の23℃および200℃における比誘電率を測定した。

【0047】PCT後の比誘電率

8インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに420℃の真空雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜に対して110℃、湿度100%RH、2気圧の条件でPCTを1時間行い、蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

【0048】塗膜の機械的強度(弾性率)

8インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で2分間、窒素雰囲気200℃で2分間基板を乾燥し、さらに420℃の真空雰囲気ホットプレートで25分間基板を焼成した。得られた膜の弾性率は、ナノインデントXP(ナノインストルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

【0049】実施例1

石英製セパラブルフラスコに、エタノール471g、イオン交換水237gと25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液17.2gを入れ、均一に攪拌した。この溶液にメチルトリメトキシシラン44.9gとテトラエトキシシラン68.6gの混合物を添加した。溶液を55℃に保ったまま、2時間反応を行った。この溶液に20%マレイン酸水溶液28gとプロピレングリコールモノプロピルエーテル440gを加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を10%(完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮した。この溶液に酢酸エチル300gとイオン交換水300gを添加し、液々抽出を行った。上層の溶液を取り出し、50℃のエバポレータ

ーを用いて溶液を10%(完全加水分解縮合物換算)となるまで濃縮し、反応液①を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、20.3nmであった。この溶液を0.2μm孔径のテフロン(登録商標)製フィルターでろ過を行い本発明の膜形成用組成物を得た。得られた組成物をスピコート法でシリコンウエハ上に塗布後焼成することで塗膜を得た。本塗膜の評価結果を表1に示す。

10 【0050】実施例2

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸アンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液②を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、17.5nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0051】実施例3

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%マレイン酸テトラメチルアンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液③を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、21.3nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0052】実施例4

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸ピリジニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液④を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、15.3nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0053】実施例5

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%ジアザビスクロウンデセン酢酸塩水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液⑤を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、19.7nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

40 【0054】実施例6

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%塩化テトラメチルアンモニウム水溶液を使用した以外は合成例1と同様にして、反応液⑥を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、18.7nmであった。この溶液を実施例1と同様にして評価を行った。本塗膜の評価結果を表1に示す。

【0055】比較例1

合成例1において、25%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液の代わりに25%酢酸水溶液を使用した以外

は合成例 1 と同様にして、反応液 ⑦を得た。このようにして得られた縮合物等の慣性半径は、0.2 nm であった。この溶液を実施例 1 と同様にして評価を行った。本塗

膜の評価結果を表 1 に示す。

【0056】

【表 1】

	反応液	比誘電率の温度依存性		PCT 後の 比誘電率	塗膜の 弾性率(GPa)
		23℃	200℃		
実施例 1	反応液①	2.21	2.16	2.22	5.8
実施例 2	反応液②	2.33	2.36	2.35	6.5
実施例 3	反応液③	2.19	2.12	2.23	5.3
実施例 4	反応液④	2.44	2.40	2.46	8.5
実施例 5	反応液⑤	2.24	2.19	2.26	5.9
実施例 6	反応液⑥	2.28	2.24	2.29	6.1
比較例 1	反応液⑦	3.04	2.60	3.45	4.6

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、窒素オニウム塩化合物、沸点 100℃以下のアルコール、水の存在下アルコキシラン加水分解および／または縮合を行うことで、

塗膜の比誘電率の温度依存性が小さく、PCT後の比誘電率変化が少なく、かつ塗膜の機械的強度に優れた膜形成用組成物（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 DL021 DL031 DL041 DL161

GA01 GA02 GA03 GA06 GA07
GA08 GA12 GA13 JA19 JA20
JA22 JA26 JA27 JA33 JA43
JA56 JB01 JB11 JB13 JB25
JB29 JB30 JC17 KA03 KA06
LA03 MA08 MA10 NA11 NA21
PA19 PB09